

水性ニッケルスラリー、その製造方法及び導電ペースト

発明の背景

発明の分野

本発明は水性ニッケルスラリー、その製造方法及び導電ペーストに関し、より詳しくは、ニッケル微粉末が再凝集することなしで水性スラリー中に高濃度で安定に分散しており、焼成用導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストとして使用できる水性ニッケルスラリー、その製造方法及び導電ペーストに関する。

先行技術の説明

積層セラミックコンデンサは交互に積層された複数のセラミック誘電体層と内部電極層とが一体化したものである。このような積層セラミックコンデンサは、例えば次のような方法で製造される。セラミック誘電体材料をスラリー化し、一方、内部電極材料である金属微粉末をペースト化して導電ペーストを調製する。該セラミック誘電体スラリーからグリーンシートを形成し、該導電ペーストを用いて該グリーンシート上に印刷し、セラミック誘電体グリーンシートと導電ペースト層とを交互に層状に複数層積層するか、又は該セラミック誘電体スラリーと該導電ペーストとを交互にスクリーン印刷してセラミック誘電体層と導電ペースト層とを交互に複数層積層する。次いで、加熱圧着して一体化した後、還元性雰囲気中、高温で焼成してセラミック誘電体層と内部電極層とを一体化させる。

この内部電極材料として、従来は白金、パラジウム、銀-パラジウム等が使用されていたが、コスト低減のために、近時にはこれらの白金、パラジウム、銀-パラジウム等の貴金属の代わりにニッケル等の卑金属を用いる技術が開発され、進歩してきている。また、一般に、積層セラミックコンデンサの内部電極の形成に用いられる導電ペーストは、導電性を付与するニッケル粉の他に、必要に応じてガラス物質等の無機材料やその他の添加剤を有機バインダ、有機溶剤等からなるビヒクル中に添加し、均一に混合、分散させて製造される。

また、上記の積層セラミックコンデンサ等は近年ますます小型化しており、必然的にセラミック誘電体層及び内部電極層の薄膜化、多層化が進み、現在積層部品、特に積層セラミックコンデンサについては、誘電体層厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、内部電

極膜厚 1.5 μm 以下、積層数 400 層以上の部品が作られている。

近年、さらに高積層のチップを得るために、内部電極層のさらなる薄膜化を目的にして種々の技術が提案されており、その中には、従来の有機系導電ペーストの代わりに水系導電ペーストを用いる技術がある。水系導電ペーストの使用は環境衛生の面でも注目されている。

一般に、乾式反応もしくは湿式反応により製造されたままの状態の金属粉は程度の差はあっても何れも凝集しており、また一次粒径が小さくなればなるほどその凝集の度合いは強くなる。

ニッケル粉においても、乾式もしくは湿式の何れの反応法でも製造できるが、勿論この凝集の問題は大きい。また、解砕処理によって解凝集したとしても、水中では経時的に再凝集してしまう。

再凝集の問題を解消して高濃度の水性ニッケルスラリーを得ることを目的として、種々の分散剤や界面活性剤を添加した状態でニッケル粉を解砕処理する研究も行なわれているが、スラリー中のニッケル濃度は一般的には 10 質量%程度であり、20 質量%を超えることはできなかった。たとえ、一時的に高濃度の水性ニッケルスラリーが得られたとしても、再凝集が生じるので水性ニッケルスラリーを安定に保つことはできなかった。従って、高濃度で安定な水性ニッケルスラリーを得ることはできなかった。

発明の簡単な要約

本発明は、ニッケル微粉末が再凝集することなしで水性スラリー中に高濃度で安定に分散しており、焼成用導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストとして使用できる水性ニッケルスラリー、その製造方法及び導電ペーストを提供することを課題としている。

本発明者等は上記の課題を達成するために種々の仮説に基づいて試行錯誤を重ねた結果、個々のニッケル微粒子表面に特定の物質を固着させておき、且つ水中に特定の化合物を溶解させておくことによりニッケル微粉末が再凝集することなしで水性スラリー中に高濃度で安定に分散できることを幸運にも見だし、さらに研究を重ねて発明を完成した。

即ち、本発明の水性ニッケルスラリーは、

水と、

個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末と、

ポリアクリル酸、そのエステル又はその塩と、

有機基置換水酸化アンモニウム及びヒドロキシル基含有アミン化合物の少なくとも1種と

を含むことを特徴とする。

また、本発明の水性ニッケルスラリーの製造方法は、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末を水中に分散させ、その中に、

ポリアクリル酸、そのエステル又はその塩と、

有機基置換水酸化アンモニウム及びヒドロキシル基含有アミン化合物の少なくとも1種と

を添加し、攪拌することを特徴とする。

本発明の導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストは、上記の水性ニッケルスラリー及びバインダーを含むことを特徴とする。

発明の詳細な説明

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、ニッケル微粉末が再凝集することなしで水性スラリー中に高濃度で安定に存在でき且つ導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストとして使用できるためには、ニッケル微粒子の平均一次粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることが一層好ましい。

再凝集の問題がなく安定な高濃度水性ニッケルスラリーを調製する目的で、最初に、何ら表面処理の施されていないニッケル微粉末と周知の種々の分散剤、界面活性剤とを用いて実験を繰り返したが、何れも不満足な結果しか得られなかった。それで、ニッケル微粒子の表面を処理するか又は他の物質を固着させることを考え、種々の実験を繰り返した。その結果、ニッケル微粒子表面に特定の物質を固着させておき、そのニッケル微粒子を特定の物質が溶解している水中に分散させることにより満足し得る結果の得られることを見いだした。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、個々のニッケル微粒子表面に固着している不溶性無機酸化物としてケイ素、アルミニウム、ジルコニウム又はチタンを含む酸化物及び複酸化物、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等からなる群より選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。これらの不溶性無機酸化物は個々のニッケル微粒子の表面の一部に固着していても、或いは個々のニッケル微粒子の全表面に固着していても良い。固着させる方法としては、例えば、特開2000-282102号公報に記載されているように、不溶性無機酸化物超微粒子自体をニッケル微粒子の表面に固着させることも、或いは不溶性無機酸化物の前駆化合物の水溶液から化学反応によって不溶性無機酸化物をニッケル微粒子の表面に析出させて固着させることもできる。

個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末は、例えば、ニッケル微粉末を水中で解砕処理し、その中に不溶性無機酸化物超微粉末又はコロイダルシリカ等を添加し、解砕混合し、その後水分を除去して個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物超微粉末を固着させることにより得ることができる。

不溶性無機酸化物超微粒子をニッケル微粒子の表面に固着させる場合には、不溶性無機酸化物超微粒子の一次粒径が好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ でありかつその平均一次粒径がニッケル微粒子の平均一次粒径の好ましくは0.2倍以下であり、より好ましくは0.15倍以下である。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、ニッケル微粒子表面に固着している不溶性無機酸化物の量がニッケルの質量を基準にして $0.05\sim 10$ 質量%であることが好ましく、 $0.1\sim 5$ 質量%であることがより好ましく、 $0.5\sim 2$ 質量%であることが一層好ましい。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末が再凝集することなしで水性スラリー中に高濃度で安定に存在できるためには、スラリーの水中に、

ポリアクリル酸、そのエステル又はその塩と、

有機基（例えばアルキル基、アリール基）置換水酸化アンモニウム及びヒドロ

キシル基含有アミン化合物の少なくとも1種、好ましくは両方が溶解している必要がある。本発明の水性ニッケルスラリーにおいてこれらのポリアクリル酸系化合物と、有機基置換水酸化アンモニウム及び／又はヒドロキシ基含有アミン化合物との併用が有効である理由については現在のところ不明であるが、多数の実験から見いだされた結果である。

本発明の水性ニッケルスラリーで用いることのできるポリアクリル酸、そのエステル又はその塩として、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム等を挙げることができ、ポリアクリル酸アンモニウムが特に好ましい。

本発明の水性ニッケルスラリーで用いることのできる有機基置換水酸化アンモニウムとして、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基置換水酸化アンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基置換アリール基置換水酸化アンモニウム等を挙げることができ、アルキル基置換水酸化アンモニウムが好ましい。

本発明の水性ニッケルスラリーで用いることのできるヒドロキシ基含有アミン化合物として、アルカノールアミン、特にジアルカノールアミン、例えばジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等を挙げることができ、ジエタノールアミンが好ましい。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、ポリアクリル酸、そのエステル又はその塩の量がニッケルの質量を基準にして0.05～5質量%程度であることが好ましく、0.1～2質量%程度であることが一層好ましい。また、有機基置換水酸化アンモニウムが存在する場合には、その量がポリアクリル酸、そのエステル又はその塩の質量を基準にして1～30質量%程度であることが好ましく、5～20質量%程度であることが一層好ましい。更に、ヒドロキシ基含有アミン化合物が存在する場合には、その量がニッケルの質量を基準にして0.5～10質量%程度であることが好ましく、1～7質量%程度であることが一層好ましい。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、スラリーの水中に上記のポリアク

リル酸、そのエステル又はその塩と、有機基置換水酸化アンモニウム及びヒドロキシル基含有アミン化合物の少なくとも1種、好ましくは両方とを共存させることにより、再凝集することなしで水性スラリー中に安定に分散できるニッケル微粉末の濃度をかなり高くすることができる。本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末の水性ニッケルスラリー中の濃度を25質量%以上、所望により30質量%以上、あるいは35質量%以上にすることができる。

また、本発明の水性ニッケルスラリーは、その粘度が、例えば、レオストレス1 (RS1) (HAAKE社製) でずり速度100/secで測定して20cP以下であって、しかも沈降速度がターピスキャンMA2000 (英弘精機社製) で測定して1mm/min以下である。

本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、具体的には、水と、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物 (例えばシリカ) 超微粒子が固着しているニッケル微粉末と、ポリアクリル酸アンモニウムと、水酸化テトラアルキルアンモニウムとを含む場合、特に、水と、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物超微粒子が固着しているニッケル微粉末と、ポリアクリル酸アンモニウムと、水酸化テトラアルキルアンモニウムと、イミノジエタノールとを含む場合に良好な結果が得られている。

本発明の水性ニッケルスラリーの製造方法においては、個々のニッケル微粒子表面に不溶性無機酸化物が固着しているニッケル微粉末を水中に分散させ、その中にポリアクリル酸、そのエステル又はその塩と、有機基置換水酸化アンモニウム及びヒドロキシル基含有アミン化合物の少なくとも1種とを添加し、その後攪拌し、湿式解砕処理を実施し、所望により粗粒を除去する。

本発明の製造方法で得られる本発明の水性ニッケルスラリーにおいては、ニッケル濃度を25～50質量%程度にしても再凝集することなしで安定に維持することができる。また、本発明の水性ニッケルスラリーはエチルセルローズ、ニトロセルローズ等のセルローズ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂等のバインダーを添加することにより導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストとして使用できる。

本発明の水性ニッケルスラリーは、ニッケル微粉末が再凝集することなしで水

性スラリー中に高濃度で安定に分散しており、焼成用導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサ形成用導電ペーストとして使用できる。また、本発明の製造方法により、そのように再凝集することなしで高濃度で安定に分散し水性ニッケルスラリーを製造することができる。

以下に実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

大型攪拌翼を備えた容量 20 L の容器に純水 6500 g を入れ、攪拌速度 200 rpm で攪拌しながら、一次粒径 0.2 μ m のニッケル微粉末（三井金属鉱業社製）3500 g を徐々に添加し、20 分間攪拌した後、20 質量% のコロイダルシリカ（平均一次粒径 0.02 μ m、スノーテックス O、日産化学社製）175 g を添加し、更に 20 分間攪拌した。

次に、粒径 0.8 mm のジルコニアビーズを収容したダイノミール（Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik 製）を用いてこのニッケル微粒子とコロイダルシリカとを含む分散液の連続解砕混合を実施した。

次に、この得られたスラリーを 120℃ で 24 時間乾燥処理して、各々のニッケル微粒子の表面にシリカを固着させた。このシリカを固着した乾燥体をミキサーで解砕処理した後、20 μ m 目開きの振動篩にかけて微粉末を得た。この微粉末を便宜上ニッケル微粉末 A と呼ぶ。

一方、1 L のビーカーにジエタノールアミン（和光純薬工業社製）380 g、44% ポリアクリル酸アンモニウム溶液（和光純薬工業社製）46 g、15% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業社製）14 g 及び純水 560 g を入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤 X とする。

大型攪拌翼を備えた容量 20 L の容器に純水 5750 g を入れ、攪拌速度 200 rpm で攪拌しながら、ニッケル微粉末 A 3500 g を徐々に添加し、20 分間攪拌した後、分散助剤 X 750 g を添加し、更に 20 分間攪拌して均一なスラリーを得た。

次に、粒径 0.8 mm のジルコニアビーズを収容したダイノミールを用いてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量 50 L の容器に入れ、更に純

水 2 5 0 0 0 g を加え、攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌して、ニッケル濃度 1 0 質量%のスラリーを得た。このスラリーをアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルター M C P - H X - E 1 0 S に通過させて粗粒を除去した。

この得られたスラリーを 2 4 時間静置し、上澄み液を除去して、ニッケル濃度 3 5 質量%の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス 1 (R S 1) (H A A K E 社製) でずり速度 1 0 0 / s e c で測定して 7 c P であり、沈降速度はタービスキャン M A 2 0 0 0 (英弘精機社製) で測定して 0 . 2 m m / m i n であった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクス S V 2 5 (孔径 5 μ m) のフィルターを 3 0 m l 通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例 2

大型攪拌翼を備えた容量 2 0 L の容器に純水 6 5 0 0 g を入れ、攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌しながら、一次粒径 0 . 2 μ m のニッケル微粉末 (三井金属鉱業社製) 3 5 0 0 g を徐々に添加し、2 0 分間攪拌した後、2 0 質量%のコロイダルシリカ (平均一次粒径 0 . 0 2 μ m 、スノーテックス O 、日産化学社製) 1 7 5 g を添加し、更に 2 0 分間攪拌した。

次に、T . K . フィルミックス (特殊機化工業社製) を用いてこのニッケル微粒子とコロイダルシリカとを含む分散液の連続解砕混合を実施した。

次に、この得られたスラリーを 1 2 0 $^{\circ}$ C で 2 4 時間乾燥処理して、各々のニッケル微粒子の表面にシリカを固着させた。このシリカを固着した乾燥体をミキサーで解砕処理した後、2 0 μ m 目開きの振動篩にかけて微粉末を得た。この微粉末を便宜上ニッケル微粉末 B と呼ぶ。

一方、1 L のビーカーにジエタノールアミン (和光純薬工業社製) 3 8 0 g 、4 4 % ポリアクリル酸アンモニウム溶液 (和光純薬工業社製) 4 6 g 、1 5 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業社製) 1 4 g 及び純水 5 6 0 g を入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤 X とする。

大型攪拌翼を備えた容量 2 0 L の容器に純水 5 7 5 0 g を入れ、攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌しながら、ニッケル微粉末 B 3 5 0 0 g を徐々に添加し、2 0 分

間攪拌した後、分散助剤 X 7 5 0 g を添加し、更に 2 0 分間攪拌して均一なスラリーを得た。

次に、T. K. フィルミックス（特殊機化工業社製）を用いてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量 5 0 L の容器に入れ、更に純水 2 5 0 0 0 g を加え、攪拌速度 2 0 0 r p m で攪拌して、ニッケル濃度 1 0 質量% のスラリーを得た。このスラリーをアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルター M C P - H X - E 1 0 S に通過させて粗粒を除去した。

この得られたスラリーを 2 4 時間静置し、上澄み液を除去して、ニッケル濃度 3 5 質量% の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス 1 (R S 1) (H A A K E 社製) でずり速度 1 0 0 / s e c で測定して 6 c P であり、沈降速度はターピスキャン M A 2 0 0 0 (英弘精機社製) で測定して 0 . 3 m m / m i n であった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクス S V 2 5 (孔径 5 μ m) のフィルターを 2 5 m l 通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例 3

実施例 1 に記載の方法に従ってニッケル微粉末 A を調製し、次いでそのニッケル微粉末 A を用いて実施例 2 に記載の方法に従ってニッケル濃度 3 5 質量% の水性ニッケルスラリーを調製した。

得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス 1 (R S 1) (H A A K E 社製) でずり速度 1 0 0 / s e c で測定して 7 c P であり、沈降速度はターピスキャン M A 2 0 0 0 (英弘精機社製) で測定して 0 . 1 m m / m i n であった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクス S V 2 5 (孔径 5 μ m) のフィルターを 3 5 m l 通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例 4

実施例 2 に記載の方法に従ってニッケル濃度 1 0 質量% のスラリーを得、次いで実施例 2 に記載の方法に従って粗粒を除去した。

得られたスラリーを24時間静置し、上澄み液を除去してニッケル濃度50質量%の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス1 (RS1) (HAAKE社製) でずり速度100/s e cで測定して8 c Pであり、沈降速度はタービスキャンMA2000 (英弘精機社製) で測定して0.08 mm/m i nであった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクスSV25 (孔径5 μ m) のフィルターを30 m l 通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例5

大型攪拌翼を備えた容量20 Lの容器に純水6500 gを入れ、攪拌速度200 r p mで攪拌しながら、一次粒径0.2 μ mのニッケル微粉末 (三井金属鉱業社製) 3500 gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、20質量%のアルミナゾル (一次粒径0.01~0.02 μ m、日産化学社製) 90 gを添加し、更に20分間攪拌した。

次に、ディスパーミックスミキサー (三田村理化工業株式会社製) を2500 r p mに回転させてこのニッケル微粒子とアルミナゾルとを含む分散液の連続解砕混合を実施した。

次に、この得られたスラリーを120℃で24時間乾燥処理して、各々のニッケル微粒子の表面にアルミナを固着させた。このアルミナを固着した乾燥体をミキサーで解砕処理した後、20 μ m目開きの振動篩にかけて微粉末を得た。この微粉末を便宜上ニッケル微粉末Cと呼ぶ。

一方、1 Lのビーカーにジエタノールアミン (和光純薬工業社製) 380 g、44%ポリアクリル酸アンモニウム溶液 (和光純薬工業社製) 46 g及び純水574 gを入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤Yとする。

大型攪拌翼を備えた容量20 Lの容器に純水5750 gを入れ、攪拌速度200 r p mで攪拌しながら、ニッケル微粉末C3500 gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、分散助剤Y750 gを添加し、更に20分間攪拌して均一なスラリーを得た。

次に、ディスパーミックスミキサー (三田村理化工業株式会社製) を2500

r p mに回転させてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量50 Lの容器に入れ、更に純水25000 gを加え、攪拌速度200 r p mで攪拌して、ニッケル濃度10質量%のスラリーを得た。このスラリーをアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルターMCP-HX-E10Sに通過させて粗粒を除去した。

この得られたスラリーを24時間静置し、上澄み液を除去して、ニッケル濃度35質量%の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス1 (RS1) (HAAKE社製) でずり速度100 / s e cで測定して17 c Pであり、沈降速度はタービスキャンMA2000 (英弘精機社製) で測定して0.6 mm / m i nであった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクスSV25 (孔径5 μ m) のフィルターを10 m l 通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例6

大型攪拌翼を備えた容量20 Lの容器に純水6500 gを入れ、攪拌速度200 r p mで攪拌しながら、一次粒径0.2 μ mのニッケル微粉末 (三井金属鉱業社製) 3500 gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、20質量%のジルコニアゾル (NYACOL、平均一次粒径0.05 μ m、Nano Technologies Inc. 製) 190 gを添加し、更に20分間攪拌した。

次に、粒径0.3 mmのジルコニアビーズを収容したSCミル (三井鉱山株式会社製) を用いてこのニッケル微粒子とジルコニアゾルとを含む分散液の連続解砕混合を実施した。

次に、この得られたスラリーを120℃で24時間乾燥処理して、各々のニッケル微粒子の表面にジルコニアを固着させた。このジルコニアを固着した乾燥体をミキサーで解砕処理した後、20 μ m目開きの振動篩にかけて微粉末を得た。この微粉末を便宜上ニッケル微粉末Dと呼ぶ。

一方、1 Lのビーカーに44%ポリアクリル酸アンモニウム溶液 (和光純薬工業社製) 46 g、15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業社製) 14 g及び純水940 gを入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤Zとする。

大型攪拌翼を備えた容量20Lの容器に純水5750gを入れ、攪拌速度200rpmで攪拌しながら、ニッケル微粉末D3500gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、分散助剤Z750gを添加し、更に20分間攪拌して均一なスラリーを得た。

次に、粒径0.3mmのジルコニアビーズを収容したSCミルを用いてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量50Lの容器に入れ、更に純水25000gを加え、攪拌速度200rpmで攪拌して、ニッケル濃度10質量%のスラリーを得た。このスラリーをアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルターMCP-HX-E10Sに通過させて粗粒を除去した。

この得られたスラリーを24時間静置し、上澄み液を除去して、ニッケル濃度35質量%の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス1(RS1)(HAAKE社製)でずり速度100/secで測定して16cPであり、沈降速度はタービスキャンMA2000(英弘精機社製)で測定して0.8mm/minであった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクスSV25(孔径5 μ m)のフィルターを10m1通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

実施例7

大型攪拌翼を備えた容量20Lの容器に純水6500gを入れ、攪拌速度200rpmで攪拌しながら、一次粒径0.4 μ mのニッケル微粉末(三井金属鉱業社製)3500gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、20質量%のジルコニアゾル(NYACOL、平均一次粒径0.05 μ m、Nano Technologies Inc.製)190gを添加し、更に20分間攪拌した。

次に、アルティマイザー(スギノマシン製)を用いてこのニッケル微粒子とジルコニアゾルとを含む分散液の連続解砕混合を実施した。

次に、この得られたスラリーを120℃で24時間乾燥処理して、各々のニッケル微粒子の表面にジルコニアを固着させた。このジルコニアを固着した乾燥体をミキサーで解砕処理した後、20 μ m目開きの振動篩にかけて微粉末を得た。この微粉末を便宜上ニッケル微粉末Eと呼ぶ。

一方、1 Lのビーカーにジエタノールアミン（和光純薬工業社製）380 g、44%ポリアクリル酸アンモニウム溶液（和光純薬工業社製）46 g、15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業社製）14 g及び純水560 gを入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤Xとする。

大型攪拌翼を備えた容量20 Lの容器に純水5750 gを入れ、攪拌速度200 rpmで攪拌しながら、ニッケル微粉末E3500 gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、分散助剤X750 gを添加し、更に20分間攪拌して均一なスラリーを得た。

次に、ディスパーミックスミキサー（三田村理化工業株式会社製）を2500 rpmに回転させてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量50 Lの容器に入れ、更に純水25000 gを加え、攪拌速度200 rpmで攪拌して、ニッケル濃度10質量%のスラリーを得た。このスラリーをアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルターMCP-HX-E10Sに通過させて粗粒を除去した。

この得られたスラリーを24時間静置し、上澄み液を除去して、ニッケル濃度35質量%の水性ニッケルスラリーを得た。得られた水性ニッケルスラリーの粘度はレオストレス1（RS1）（HAAKE社製）でずり速度100/sで測定して12 cPであり、沈降速度はタービスキャンMA2000（英弘精機社製）で測定して0.2 mm/minであった。また、得られた水性ニッケルスラリーは、ミリポア社製マイレクスSV25（孔径5 μ m）のフィルターを20 ml通過することが可能であった。即ち、粗粒が無く、再凝集が発生しておらず、高濃度水性ニッケルスラリーであることが確認された。

比較例 1

分散助剤Xを使用しなかった以外は実施例1と同様に操作し、粗粒除去前のスラリーを得た。

このスラリーはアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルターTCPD-3-S1FEのフィルターを通過することができたが、TCPD-02A-S1FEのフィルターは全く通過できなかった。TCPD-3-S1FEのフィルターを通過したスラリーの粘度はレオストレス1（RS1）（HAAKE社製）

でずり速度100/secで測定して5cPであり、沈降速度はタービスキャンMA2000（英弘精機社製）で測定して1.8mm/minであった。しかし、このスラリーをミリポア社製マイレクスSV25（孔径5μm）のフィルターで評価しようとしたが、濃度が低いにも関わらず、スラリーは全く通過することができなかった。

比較例2

大型攪拌翼を備えた容量20Lの容器に純水6500gを入れ、攪拌速度200rpmで攪拌しながら、一次粒径0.2μmのニッケル微粉末（三井金属鉱業社製）3500gを徐々に添加し、20分間攪拌した後、20質量%のコロイダルシリカ（平均一次粒径0.02μm、スノーテックスO、日産化学社製）175gを添加し、更に20分間攪拌した。

次に、T. K. フィルミックス（特殊機化工業社製）を用いてこのニッケル微粒子とコロイダルシリカとを含む分散液の連続解砕混合を実施してニッケルスラリーを得た。このスラリーを便宜上ニッケルスラリーFと呼ぶ。

一方、1Lのビーカーにジエタノールアミン（和光純薬工業社製）380g、44%ポリアクリル酸アンモニウム溶液（和光純薬工業社製）46g、15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業社製）14g及び純水560gを入れ、マグネチックスターラーで良く攪拌して溶液とした。この溶液を便宜上分散助剤Xとする。

大型攪拌翼を備えた容量20Lの容器にニッケルスラリーF10000gを入れ、攪拌速度200rpmで攪拌しながら、分散助剤X750gを添加し、20分間攪拌して均一なスラリーとした。

次に、T. K. フィルミックス（特殊機化工業社製）を用いてこのスラリーの連続解砕混合を実施した。

この得られたスラリーを大型攪拌翼を備えた容量50Lの容器に入れ、更に純水24250gを加え、攪拌速度200rpmで攪拌して、ニッケル濃度10質量%のスラリーを得た。このスラリーはアドバンテック東洋社製カートリッジ式フィルターTCPD-02A-S1FEフィルターを通過することができたが、MCP-HX-E10Sのフィルターは全く通過できなかった。TCPD-02A-S1FEのフィルターを通過したスラリーの粘度はレオストレス1（RS

1) (HAAKE社製) でずり速度 $100 / \text{sec}$ で測定して 10 cP であり、沈降速度はタービスキャンMA2000 (英弘精機社製) で測定して $1.2 \text{ mm} / \text{min}$ であった。しかし、このスラリーをミリポア社製マイレクスSV25 (孔径 $5 \mu\text{m}$) のフィルターで評価しようとしたが、濃度が低いにも関わらず、スラリーは全く通過することができなかった。